

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-105991

(43)Date of publication of application : 21.04.1995

(51)Int.Cl.

H01M 12/06

B01D 71/70

H01M 8/02

(21)Application number : 05-247852

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO
LTD

(22)Date of filing : 04.10.1993

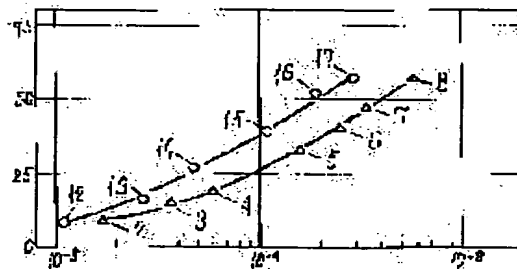
(72)Inventor : NOYA SHIGETO
OKOCHI MASAYA
OGAWA MASAHIKO
EDA NOBUO

(54) OXYGEN ENRICHED FILM FOR BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an oxygen enriched film for a battery equipped with a gas diffusion electrode using oxygen as active material, wherein the film excels in the storage characteristic, performance in long-time service, etc.

CONSTITUTION: A fluorinated resin soluble in a solvent is applied to a composite film prepared by applying a polydimethylsiloxane type resin to a porous highpolymer film, and thereby an oxygen enriched film is obtained in which penetration of water vapor is suppressed and which takes in the oxygen selectively. The resultant battery is equipped with a satisfactory discharge performance in a wide discharge condition from low load to high load and with excellent storage characteristics and also the performance in long-time service.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 12.11.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 06.03.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

特開平7-105991

(43) 公開日 平成7年(1995)4月21日

(51) Int. Cl. ⁶ 識別記号 F I
 H01M 12/06 F
 B01D 71/70 500 9153-4D
 H01M 8/02 Z 9444-4K

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全6頁)

(21) 出願番号 特願平5-247852

(22) 出願日 平成5年(1993)10月4日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 野矢 重人

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 大河内 正也

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 小川 昌彦

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 小鍛冶 明 (外2名)

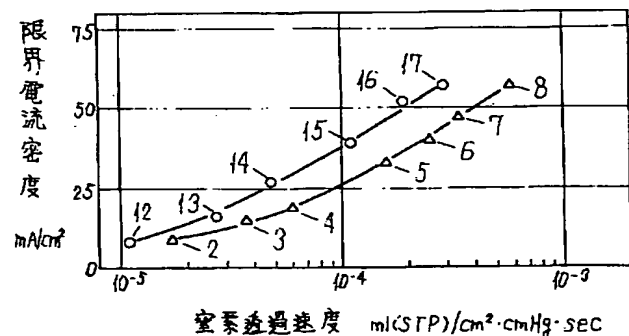
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電池用酸素富化膜

(57) 【要約】

【目的】 酸素を活性物質に用いるガス拡散電極を備えた電池において、貯蔵性や長期使用における性能等に優れた酸素富化膜を提供するものである。

【構成】 多孔性高分子膜にポリジメチルシロキサン系樹脂を塗布した複合膜に溶剤に可溶なフッ素樹脂を塗布し、水蒸気の透過を抑え、酸素を選択的に取り込む酸素富化膜を得た。これにより、低負荷から高負荷までに至る放電条件で満足な放電性能が得られ、また貯蔵性や長期使用における性能に優れた電池を得ることができる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】多孔性高分子膜にポリジメチルシロキサン系樹脂を塗布した複合膜上に、溶剤に可溶なフッ素樹脂を塗布したことを特徴とする電池用酸素富化膜。

【請求項 2】前記溶剤に可溶なフッ素樹脂がパーフルオロビニルアリルエーテルの環化共重合体、または環状エーテルとパーフルオロー 2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソールとの共重合体である請求項 1 記載の電池用酸素富化膜。

【請求項 3】前記多孔性高分子膜がポリオレフィン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリスルホンのいずれかを主成分とする請求項 1 記載の電池用酸素富化膜。

【請求項 4】前記ポリジメチルシロキサン系樹脂が、ポリジメチルシロキサン、ポリジメチルシロキサン-ポリヒドロキシシチレン架橋型共重合体、ポリオルガノシロキサン共重合体のいずれかを主成分とする請求項 1 記載の電池用酸素富化膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、酸素を活物質に用いるガス拡散電極を備えた電池の酸素富化膜に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ガス拡散電極を備え、酸素を活物質とする電池としては、空気電池、燃料電池等がある。電解質には、アルカリ性、中性、酸性の電解質または固体電解質が使用される。

【0003】特に、溶液を電解質として使用する電池においては、ガス拡散電極（酸素極）より、内部の電解液の蒸気圧に応じて水蒸気の出入りがあり、電池内電解液の濃度変化、体積変化が起こり、これが電池諸特性に影響を与えていた。

【0004】ボタン形空気亜鉛電池を例にとり、図 2 を用いてその状況を説明する。図中、1 は酸素極（空気極）、2 はガスの拡散性はあるが、液体は阻止するポリテトラフルオロエチレン（PTFE）製多孔性膜（撥水膜）である。3 は外部からの空気取り入れ孔、4 は酸素極の支持と空気の拡散を行う多孔膜（拡散紙）、5、6 はセパレータ、7 は水酸化カリウム水溶液と汞化亜鉛粉末との混合体からなる負極亜鉛である。

【0005】一般にアルカリ電解液には水酸化カリウム水溶液を使用し、その濃度は 30～35% である。このため、相対湿度が 47～59% より高いと、外部の湿気を取り込み電解液濃度の低下と体積膨張とが起こり、放電性能の低下、電解液の漏液を生じていた。

【0006】一方、相対湿度が前記以下の場合には電解液の蒸発が起こり、内部抵抗の増大や放電性能の低下をもたらしていた。

【0007】したがって、環境雰囲気によって著しい影響を受けやすいため長期保存後の特性に問題があり、空

気電池や燃料電池はある特定の分野用に設計されるにとどまり、汎用化を図る上で大きな課題を有していた。なお、図中 8 は負極容器、9 は絶縁ガasket、10 は正極容器である。

【0008】これらの課題を改善するため、従来より種々の対策が検討されてきた。例えば、空気取り入れ孔周辺の一部に電解液と反応する物質を挿入し、電池外部への電解液漏出を防止する。あるいは紙または高分子材料よりなる不織布等の電解液吸収材を設けて、電池外部への電解液漏出を防止する。さらには空気取り入れ孔を極端に小さくして酸素の供給量を制限してまでも、水蒸気や炭酸ガスの電池内部への侵入を防止する等の提案がなされている。しかし、いずれの方法も漏液防止や放電性能、特に長期間での性能に大きな課題を残していた。これらの主要原因は空気中の水蒸気の電池内への侵入による電解液の希釈と体積膨張、及び炭酸ガスの侵入による炭酸塩の生成に基づく放電反応の阻害と空気流通経路の閉塞によるもので、外気が低湿の場合には逆に電解液中の水分の蒸発が性能低下の原因となっていた。この原因を取り除くため、近年では、水蒸気や炭酸ガスの透過を抑制し、選択的に酸素を優先して透過する膜を介して空気を酸素極に供給する方法、例えばポリシロキサン系の無孔性の均質な薄膜（例えば、特開昭 59-31556 号公報、特開平 1-267970 号公報）や金属酸化物、あるいは金属原子を含有する有機化合物の薄膜と適宜な多孔質膜とを一体化させた膜とを用いる方法（例えば、特開昭 59-98706 号公報、特開昭 59-99684 号公報）が提案されていた。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、現在までのところ、十分に有効な酸素ガス選択透過性が得られないことや水蒸気、炭酸ガスの透過阻止能が十分でないことから、満足な放電性能が得られず、長期の使用や貯蔵に耐えられないという技術課題をもっていた。

【0010】一般にフッ素系高分子は酸素との親和性および撥水性に富み、しかも一般の高分子のなかでも耐アルカリ性に優れていることが知られているが、フッ素系高分子は化学的に安定なため溶剤に不溶で、塗布法やスピンコート法などの薄膜形成には適していなかった。

【0011】近年、溶剤に可溶なフッ素樹脂が開発され（環状エーテルとパーフルオロー 2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソールとの共重合体（旭硝子（株）製、商品名：サイトップ）、または、パーフルオロビニルアリルエーテルの環化共重合体（三井デュボンフロロケミカル（株）製、商品名：テフロン AF）、薄膜化が可能などから半導体用の保護膜などに応用されるようになってきている。この溶剤に可溶なフッ素樹脂をポリオレフィン、フッ素樹脂やポリスルホンを主成分とする多孔性高分子膜に塗布することにより、酸素を活物質に用いるガス拡散電極を備えた電池に適した膜が得られることが提

案されている (特開平 3-225513 号公報)。

【0012】この場合には、多孔性高分子膜とフッ素樹脂との親和性が小さいためフッ素樹脂が不均一に凝集し、特に塗布量が少ない場合、多孔性高分子膜の膜表面全体を均一に覆うことが難しいという問題点があった。このため、多孔性高分子膜表面全体がフッ素樹脂で覆われた膜を安定して作るには、フッ素樹脂の塗布量のある程度多くする必要があるが、このようにすると酸素透過速度をより向上させることが困難である。

【0013】そこで本発明は上記の電池の貯蔵性、長期使用における性能を改善するとともに低負荷から高負荷に至る放電条件で十分な放電性能を得るために、大気中の酸素ガスを選択的に電池内に取り入れ、大気中の水蒸気及び炭酸ガスの電池内への侵入を長期にわたり防止する有効な酸素富化膜を提供することを目的とするものである。

【0014】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するため、本発明の酸素富化膜は、多孔性高分子膜にポリジメチルシロキサン系樹脂を塗布した複合膜上に溶剤に可溶なフッ素樹脂を塗布したものである。

【0015】本発明では、気体透過性の大きなポリジメチルシロキサン系樹脂を多孔性高分子膜に塗布し、その上に酸素親和性、撥水性、耐アルカリ性に優れている溶剤に可溶なフッ素樹脂を塗布することにより電池用として必要な酸素透過性が得られることや膜の気体透過性のばらつきを少なく、安定した膜特性を得ることができることに着目し、鋭意検討を重ね完成したものである。

【0016】さらには、フッ素樹脂を塗布することにより膜の酸素富化機能をさらに向上させることができ、また、耐アルカリ性の多孔性高分子膜とフッ素樹脂との間に耐アルカリ性のないポリジメチルシロキサン系樹脂を置いたサンドウィッチ型構造とすることにより、得られる膜に耐アルカリ性を与えることとなる。

【0017】

【作用】この構成により酸素富化膜は、電池用としての良好な酸素透過速度と、水蒸気や炭酸ガスを大気から遮断する効果をともに満足することとなる。

【0018】

【実施例】以下に本発明の一実施例を示す。

【0019】ポリプロピレン製多孔性高分子膜のみを用いたものを実施例 1 とし、このポリプロピレン製多孔性高分子膜 (25 cm²) に、ポリジメチルシロキサン系樹脂としてポリジメチルシロキサン (信越化学工業(株)製、商品名:一液型シリコーン樹脂 (KE-45)、溶

媒:トルエン、含量 40~50%) を塗布し、乾燥させた膜を実施例 2 とする。

【0020】そして、上記実施例 2 において、一液型シリコーン溶液をトルエン溶媒で 2 分の 1、3 分の 1、10 分の 1、20 分の 1、25 分の 1、40 分の 1 希釈した溶液を塗布し、乾燥させたものを実施例 3、4、5、6、7、8 とする。

【0021】また、上記実施例 8 で多孔性高分子膜にポリスルホン製多孔性高分子膜を用いたものを実施例 9 とする。

【0022】さらに、ポリジメチルシロキサン-ポリヒドロキシシステレン架橋型共重合体およびポリオルガノシロキサン共重合体をポリテトラフルオロエチレン製多孔性高分子膜に塗布したものを、それぞれ実施例 10 および 11 とする。

【0023】また、上記実施例 8 で得られた複合膜 (25 cm²) に、溶剤に可溶なフッ素樹脂 (商品名:サイトップ、旭硝子(株)製) のパーフルオロ溶液 (5 重量%) をパーフルオロ溶媒で 2 分の 1 希釈した溶液 0.5 ml を塗布し、スピンコーターにて毎分 1000 回転の条件で薄膜コーティングした膜を実施例 12 とする。

【0024】上記実施例 12 において、溶剤に可溶なフッ素樹脂のパーフルオロ溶液をパーフルオロ溶媒で 4 分の 1、8 分の 1、16 分の 1、32 分の 1、64 分の 1 希釈した溶液をコーティングした膜を実施例 13、14、15、16、17 とする。

【0025】さらに、上記実施例 9、10、11 で得られた複合膜 (25 cm²) に、溶剤に可溶なフッ素樹脂 (商品名:サイトップ、旭硝子(株)製) のパーフルオロ溶液 (5 重量%) をパーフルオロ溶媒で 16 分の 1 希釈した溶液 0.5 ml を塗布し、スピンコーターにて毎分 1000 回転の条件で薄膜コーティングした膜を実施例 18、19、20 とする。

【0026】以上の実施例 1~20 までの 20 種類の膜の酸素及び窒素透過速度を差圧式ガス透過率測定装置 (柳本製作所(株)製、GTR-10XD) を用いて測定し、水蒸気の透過速度を JIS-Z0208 に準じたカップ法により測定した。

【0027】以上の結果を (表 1) 及び (表 2) に示した。なお、表中の分離比は (酸素の透過速度) / (窒素の透過速度) であり、窒素に対する酸素の選択透過性を示すものである。

【0028】

【表 1】

	酸素透過速度	窒素透過速度	水蒸気透過速度	分離比
実施例 1	5.4×10^{-2}	5.4×10^{-2}	5.4×10^{-2}	1.0
実施例 2	3.3×10^{-5}	1.7×10^{-5}	6.2×10^{-4}	1.9
実施例 3	7.0×10^{-5}	3.7×10^{-5}	8.1×10^{-4}	1.9
実施例 4	1.2×10^{-4}	6.0×10^{-5}	8.4×10^{-4}	2.0
実施例 5	3.0×10^{-4}	1.6×10^{-4}	9.9×10^{-4}	1.9
実施例 6	4.7×10^{-4}	2.5×10^{-4}	9.9×10^{-4}	1.9
実施例 7	6.8×10^{-4}	3.4×10^{-4}	1.0×10^{-3}	2.0
実施例 8	1.1×10^{-3}	5.8×10^{-4}	1.1×10^{-3}	1.9
実施例 9	1.0×10^{-3}	5.0×10^{-4}	1.0×10^{-3}	2.0
実施例 10	9.8×10^{-4}	5.2×10^{-4}	9.8×10^{-4}	1.9
実施例 11	9.7×10^{-4}	5.1×10^{-4}	9.9×10^{-4}	1.9

単位 : ml(STP)/cm² · cmHg · sec

【0029】

【表2】

	酸素透過速度	窒素透過速度	水蒸気透過速度	分離比
実施例12	3.7×10^{-5}	1.1×10^{-5}	1.4×10^{-4}	3.4
実施例13	8.7×10^{-5}	2.7×10^{-5}	2.7×10^{-4}	3.2
実施例14	1.7×10^{-4}	4.8×10^{-5}	4.0×10^{-4}	3.5
実施例15	3.7×10^{-4}	1.1×10^{-4}	5.3×10^{-4}	3.4
実施例16	6.5×10^{-4}	1.9×10^{-4}	6.3×10^{-4}	3.4
実施例17	8.9×10^{-4}	2.9×10^{-4}	7.2×10^{-4}	3.1
実施例18	3.8×10^{-4}	1.2×10^{-4}	5.4×10^{-4}	3.2
実施例19	3.6×10^{-4}	1.1×10^{-4}	5.4×10^{-4}	3.3
実施例20	3.7×10^{-4}	1.1×10^{-4}	5.2×10^{-4}	3.4

単位 : ml(STP)/cm² · cmHg · sec

【0030】(表1)の実施例1～8と(表2)の実施例12～17とを比較すると本発明の効果が説明でき

る。まず、実施例1のポリプロピレン製多孔性高分子膜のみでは電池の高率放電に必要な酸素の透過速度を十分

に満たしているが、同時に水蒸気の透過速度も大きく、水蒸気を大気から遮断しているとはいえない。実施例 2～8 のポリジメチルシロキサンを塗布した複合膜では、溶液の濃度を変えてポリジメチルシロキサンの厚みを変化させ、高率放電に必要な範囲内で酸素の透過速度を変化させることができるが、ポリジメチルシロキサンの親水性により水蒸気の遮断効果にも限界がある。一方、本発明の実施例 12～17 では高撥水性のフッ素樹脂を塗布することにより、実施例 8 よりも水蒸気の透過を抑制することができる。

【0031】さらに、実施例 12～17 の各々の実施例について、同一条件で複数の酸素富化膜を製膜し、その気体透過特性を調べることににより特性のばらつきが少なく、安定した膜特性を得ることができることを確認している。

【0032】なお、実施例 12～17 では多孔性高分子膜にポリオレフィン系多孔性高分子膜を用いた場合について示したが、フッ素樹脂系またはポリスルホン系多孔性高分子膜を用いた場合でも、本発明の効果は変わらないことを確認している。また、ポリジメチルシロキサン系樹脂にポリジメチルシロキサン-ポリヒドロキシステレン架橋型共重合体またはポリオルガノシロキサン共重合体を用いた場合でも、本発明の効果は変わらないことを確認している。

【0033】以上のように本実施例によれば、多孔性高分子膜にポリジメチルシロキサン系樹脂を塗布した複合膜上に溶剤に可溶なフッ素樹脂を塗布した複合膜を作製することにより、電池用としての酸素透過性能と同時に、水蒸気を大気から遮断する効果もともに有する膜を得ることができる。

【0034】前記(表 1)および(表 2)の分離比を比較すれば、溶剤に可溶なフッ素樹脂を塗布することにより分離比が 1.9～2.0 から 3.1～3.5 に向上することが明らかであるが、さらに、本発明の酸素富化の効果を確認するために、実施例 2～8 及び実施例 12～17 で作成した膜について空気極を用いた単極(カソード)分極測定試験を行い、膜の窒素透過速度と酸素の限界電流密度との関係を調べた。

【0035】以上の結果を図 1 に示した。なお、図中の数字は実施例の番号を示している。図 1 において、同程度の窒素透過速度を有する膜で比較すると(例えば実施

例 5 と実施例 15 または 16)、得られた酸素の限界電流密度は本発明の溶剤に可溶なフッ素樹脂をコーティングした膜(実施例 15 と 16)の方がポリジメチルシロキサンを塗布した膜(実施例 5)よりも大きい結果が得られた。このことは、カソード分極により空気極で消費された酸素の量に対応して気体が膜を透過してくるのであるから、酸素富化(酸素と窒素の分離)効果の大きな膜ほど限界電流が大きくなり、実施例 12～17 の場合、フッ素樹脂をコーティングする効果が十分に発揮されていることを示している。

【0036】以上を総合して、多孔性高分子膜にポリジメチルシロキサン系樹脂を塗布した複合膜上に溶剤に可溶なフッ素樹脂を塗布した酸素富化膜は、電池の低負荷から高負荷に至る放電条件で満足な放電性能を得るために大気中の酸素ガスを選択的に取り入れ、また大気中の水蒸気及び炭酸ガスの電池内への侵入を長期にわたり防止する優れた膜であることが結論できる。

【0037】

【発明の効果】以上のように本発明は、多孔性高分子膜にポリジメチルシロキサン系樹脂を塗布した複合膜上に溶剤に可溶なフッ素樹脂を塗布することにより、電池用としての酸素透過能と同時に、水蒸気を大気から遮断する効果もともに有する優れた酸素富化膜を実現できるものである。以上の説明で明らかなように、本発明による酸素富化膜によれば、電池の高負荷から低負荷にわたる広い範囲で優れた実用性能と、優れた耐漏液性、長期貯蔵性を具備させることができるという効果が得られる。

【図面の簡単な説明】

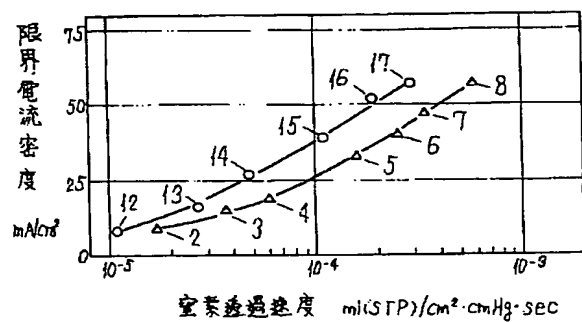
【図 1】膜の窒素透過速度と限界電流密度との関係図

【図 2】一般的なボタン形空気亜鉛電池の半断面図

【符号の説明】

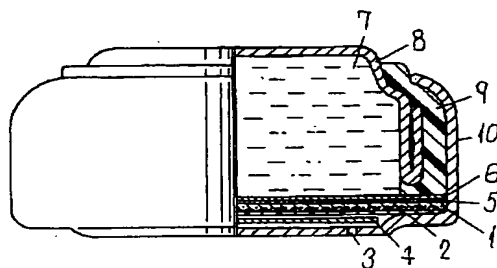
- 1 酸素極(空気極)
- 2 PTFE 製多孔性膜(撥水膜)
- 3 空気取り入れ孔
- 4 多孔膜(拡散紙)
- 5 セパレータ
- 6 セパレータ
- 7 負極亜鉛
- 8 負極容器
- 9 絶縁ガasket
- 10 正極容器

【図 1】



【図 2】

- 1---酸素極(空気極)
- 2---PTFE製多孔性膜(焼水膜)
- 4---多孔膜(硫酸紙)
- 7---負極塗鉛
- 8---負極容器
- 10---正極容器



フロントページの続き

(72)発明者 江田 信夫
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内